

AR=A0

PCT National Publication Gazette

National Patent Publication No. 5-508424
Date of National Publication: November 25, 1993
International Class(es): C 09 C 3/08
1/40
1/62
(10 pages in all)

Title of the Invention: Colored Metallic Pigments
Patent Appln. No. 2-513771
Filing Date: September 14, 1990
Date of Filing Translation: March 19, 1992
International Filing No. PCT/US90/05236
International Publication No. WO91/04293
International Publication Date: April 4, 1991
Priority Claimed: Country: U.S.A.
Filing Date: September 20, 1989
Serial No. 409,828
Inventor(s): Fortunato MICALE and
William G. JENKINS
Applicant(s): SILBERLINE MANUFACTURING
CO., INC.

(transliterated, therefore the
spelling might be incorrect)

USPS EXPRESS MAIL
EV 511 024 032 US
SEPTEMBER 30 2004

Best Available Copy

⑫ 公表特許公報 (A)

平5-508424

⑬ 公表 平成5年(1993)11月25日

⑭ Int. Cl.⁸

C 09 C 3/08
1/40
1/62

⑮ 識別記号

P B V
P B C
P B M

⑯ 庁内整理番号

6804-4 J
6804-4 J
6804-4 J ※

⑰ 審査請求 有
予備審査請求 有

⑱ 部門 (区分) 3 (3)

(全 10 頁)

⑲ 発明の名称 着色した金属質の顔料

⑳ 特 願 平2-513771

㉑ 出 願 平2(1990)9月14日

㉒ 超訳文提出日 平4(1992)3月19日

㉓ 国際出 願 PCT/US90/05236

㉔ 国際公開番号 WO91/04283

㉕ 国際公開日 平3(1991)4月4日

㉖ 優先権主張 ①1989年9月20日②米国(U S)③409,828

㉗ 発 明 者 ミカリー、フオートウナト、ジ エイ アメリカ合衆国、ペンシルヴェニア、ベスレヘム、エドナ・テラス 3244

㉘ 出 願 人 シルバーライン マニユファク アメリカ合衆国、ペンシルヴェニア、タマカ、ホームタウン、ルー チャリング カンパニー イン ラル・デリバリー 2 コーポレーション

㉙ 代 理 人 弁理士 中島 司朗

㉚ 指 定 国 A T (広域特許), A U, B E (広域特許), B R, C A, C H (広域特許), D E (広域特許), D K (広域特許), E S (広域特許), F I, F R (広域特許), G B (広域特許), I T (広域特許), J P, L U (広域特許), N L (広域特許), S E (広域特許)

最終頁に続く

請求の範囲

請求項1. 破片と、その上に保持されて固体着色剤を包み込んだ重合体マトリックスとの組み合わせから成ることを特徴とする着色した顔料。

請求項2. 前記破片は金属破片であることを特徴とする請求項1記載の着色した顔料。

請求項3. 前記金属破片はアルミニウム片から成ることを特徴とする請求項2記載の着色した顔料。

請求項4. 前記重合体と着色剤の重量は前記組み合わせの4%から25%であることを特徴とする請求項3記載の着色した顔料。

請求項5. 前記重合体と着色剤との比は、重合体10%：着色剤90%から重合体90%：着色剤10%の間であることを特徴とする請求項2記載の着色した顔料。

請求項6. 前記重合体と着色剤の重量は前記組み合わせの4%から25%であることを特徴とする請求項3記載の着色した顔料。

請求項7. 前記重合体と着色剤の比は、重合体10%：着色剤90%から重合体90%：着色剤10%の間であることを特徴とする請求項3記載の着色した顔料。

請求項8. 前記金属破片は亜鉛から成ることを特徴とする請求項2記載の着色した顔料。

請求項9. 破片は亜鉛、真鍮、青銅、及び金のうちのいずれかであることを特徴とする請求項2記載の着色した顔料。

請求項10. 破片は炭素片であることを特徴とする請求項1記載の着色した顔料。

請求項11. 前記重合体はポリビニルアセタール樹脂(polyvinyl acetal resin)、ビニルアセタール重合体(vinyl acetal polymers)、ブチラール(butyl resin)、ビスフェノールグリシジルエーテル(bisphenol glycidyl ether)タイプのエポキシ樹脂(epoxy resin)、ロジンマレイン酸重合体樹脂(resin maleic copolymer resin)、カルボキシル(carboxyl)の投目を果たすアクリル(acrylics)、ステレン/無水マレイン酸重合体(styrene/maleic anhydride copolymers)

、アルキル基を導入した(iskylated) ビニルピロリドン共重合体(vinyl pyrrolidone)のうちのいずれかであることを特徴とする請求項1記載の着色した顔料。

請求項12. 請求項1記載の顔料と、それに応じた有機溶媒から成ることを特徴とするコーティング組成。

請求項13. 請求項3記載の顔料と、それに応じた有機溶媒から成ることを特徴とするコーティング組成。

請求項14. 前記有機溶媒は石油スピリッツから成ることを特徴とする請求項13記載のコーティング組成。

請求項15. 金属破片を低融点アルコールに溶解させる第1ステップと、前記第1ステップで得た混合物に重合体マトリックスに包み込まれた着色剤を加える第2ステップから成ることを特徴とする金属質顔料の製造方法。

請求項16. 前記低融点アルコール中の前記金属破片の濃度は重量6%未満であることを特徴とする請求項15記載の金属質顔料の製造方法。

請求項17. 含まれる水の量が5重量%未満であることを特徴とする請求項15記載の金属質顔料の製造方法。

請求項18. 着色された金属質顔料は石油スピリッツを含んだ前記混合物から分離されることにより得られることを特徴とする請求項15記載の金属質顔料の製造方法。

請求項19. 石油スピリッツにアルミニウム片を溶解させる第1ステップと、アルミニウム片と石油スピリッツの混合物を、水と混じり合う低融点アルコール中に分散させる第2ステップと、そこに、着色P E Lを加える第3ステップと、アルミニウム片を着色する第4ステップとから成ることを特徴とする金属質顔料の製造方法。

請求項20. 請求項19の方法で着色されたアルミニウム片を石油スピリッツへ移すことを有していることを特徴とする金属質顔料の製造方法。

請求項21. アルミニウム片と石油スピリッツの混合物をアルコール中で5重量%未満に保つステップを含むことを特徴とする請求項15記載の金属質顔料の製造方法。

請求項22. 着色されたP E Lは水中に分散した5%から10%の固形分を含むこ

とを特徴とする請求項19記載の金属質顔料の製造方法。

要約

1. 発明の名称 着色した金属質の顔料

発明の要旨

2. 発明の分野

本発明は金属質の (metallic) 顔料に関するもので、そして特に、表面塗装 (コーティング) に適した着色した金属質の顔料の製造方法とその製品に関するものである。

3. 従来の技術

金属質顔料では仕上げ塗料に金属光沢を出すため、金属質の顔料、特にアルミニウム質の顔料 (aluminum pigment) が広く使用されている。その仕上げ塗料に着色を施す方法として現在とられているのは、金属質顔料と透明な樹脂 (透明な電荷を通過させる (transparent, 以下単に「透明」と言う) 着色顔料とを適当な割合中に分散させる方法である。この方法は自動車用の仕上げ塗料として広く受け入れられており金属光沢のある、異味を引く鮮やかな色が人気を集めている。

従来技術にはかつて、アルミニウム質の顔料の表面に酸化鉄 (iron oxide) を析出させた上で、その顔料 (flake) になったアルミニウムに着色を施すことによつて、薄片を金色に着色する方法が可能となったが、製造方法はかなり複雑であった。又、U. S. P. No. 4,328,042 には、アルミニウム片の表面にベンゾカルボニル酸 (iron pentacarbonyl) を蓄積性面させ、その酸化によって酸化鉄と二酸化炭素とにし、最終的に薄片を着色するという金属質の顔料の着色方法が暗示されている。この場合、薄片の色は、着色顔料の種類や、酸化鉄の層の厚さによつて異なる。さらに、U. S. P. No. 4,158,074 には、所定の金属塩と脂肪性アミン (aliphatic amine) とを含む弱アルカリ溶液に、細かく分割されたアルミニウムを浸し、そのアルミニウムを溶液から分離させることによつて着色した粉末アルミニウムを得る方法が暗示されている。しかし、まだこの金属質の顔料

の着色を商業的に受け入れられるだけ安価なものにしなければならぬという課題が課されている。

従つて、本発明の目的は、透明着色顔料を分散させる必要なく、表面コーティングに所望の金属光沢を持たせ得るような着色した金属質の顔料、中でもアルミニウム質の顔料の製造方法を提供することである。

さらにもう一つの目的は、明確に性質がタイプ分けされた着色したアルミニウム質の片状 (flake) 顔料を容易に生産可能な形で非可逆的に製造する方法を提供することである。

発明の要約

本発明は表面コーティングとして使用されるのに適した金属質の顔料の着色に関し、特に所望の金属光沢と色彩とを有する金属粒子を得る方法を暗示している。

重合体や共重合体で包み込まれた顔料粒子によつて、アルミニウム片などの金属粒子を着色するための実質的アプローチがなされた。ここで、包み込まれた顔料粒子は、U. S. P. No. 4,665,107 の「Pigment Encapsulated Latex Aggregates Colorant Dispersions」に記載されているタイプのもので、米国ニュージャージー州ブルームズバークの Eubank-Hoer Reproduction 社によつて販売されている。これを、以下PEBとする。このアプローチの要諦は、粒子を包み込むための重合体マトリックス (polymer matrix) に、金属片の表面に直接作用するような構造を持たせることによつて、顔料粒子の性質に関係なく、うまく組み合わせることである。すべての粒子が同一であるこのコロイド分散の安定性は、粒子全てが同じイオン電荷を持ち、互いに反発し合うというクーロン斥力から産み出されるようである。逆に粒子の電荷が互いに正反対の電荷を持っていたりすると不安定性が生じる。

2つの異なるタイプの分散粒子間の相互作用としては、同種の粒子同士は凝集 (flocculation) を防ぐため安定していると同時に、異種粒子間では不安定である必要がある。さらに、全ての物質間に存在する基本的引力であるファンデルワールス引力の運命から、表面の最も小さい粒子、すなわち着色顔料粒子と、平面的な粒子、すなわち金属片との間の引力が2つの小さい粒子間の引力よりも強いことが考えられる。又、この運命から、着色顔料と金属片双方が同じイオン電荷を持ちながら、着色顔料の電荷を、着色顔料間を安定させる程度に高く、かつアルミニウム片に対しては不安定であり得るだけ低くコントロールできるということが推測される。

この考えが正しいかどうかを確かめるため、粉末アルミニウムと3Aイエロー (黄色、以下「イエロー」と言う) PEBとイエロー顔料の電気泳動による運動性—これは粒子電荷の符号や大きさの尺度である—が、pHの関数として水中で

実験された。この時のイエロー顔料と、P.E.L.として使われた顔料はナバガイヂ一社 (Ciba-Geigy) の Y.T.-915-D、モノストラルイエロー (Monostrol Yellow) であった。この実験が水中で行われたのは、粒子電荷の符号と大きさがp.h.値を定めることによって都合よくコントロールされるからである。この実験結果から、すべての粒子はp.h.の関数として負電荷を持つが、アルミニウムだけは3未満のp.h.値で正電荷を持つことが分かった。そこで、イエローP.E.L.とイエロー顔料は、異なるp.h.値で別々に、水中で分散したアルミニウムに加えられた。その結果は、アルミニウム粒子の沈降作用後の上澄み液を観察することによって評価された。透明な上澄みと色のついた上澄みは、それぞれアルミニウム顔料が効果的あるいは非効果的に着色された結果であると解釈された。

実験でアルミニウム粒子の着色が生じたのはP.E.L.とイエロー顔料のp.h.値が両方とも2であった場合で、そのときにはアルミニウムの方は正電荷で、イエローP.E.L.とイエロー顔料の方は負電荷を持った。イエロー顔料がp.h.値4で加えられた場合には部分的に着色が検出された。このときは、アルミニウムもイエロー顔料も負電荷を持っていたが、イエロー顔料の電荷は低いものであった。分散したアルミニウム顔料を着色するためp.h.値を上げていくと、P.E.L.の方はアルミニウム粒子と共に強ったが、イエロー顔料の方は強やかに懸浮することによって再びゆっくりと分散を始めた。これらの実験から、アルミニウム顔料の最初の着色は表面電荷を調整することで可能となるが、着色の進行を防ぐためには粒子を包み込むための重合体 (polymer) の結着が不可欠であり、アルミニウム顔料の明確にタイプ分けされた選択が必要である。

本発明の実施例には、金属片と、その上に保持されていて固体の着色剤を包み込んでいる重合体マトリックスとの組み合わせから成る着色された金属質の顔料が示されている。

その重合体と着色剤は上記組み合わせの重量の約4%から25%であれば好都合である。

重合体と着色剤の好ましい比は重合体10%：着色剤90%から、重合体90%：着色剤10%の範囲である。

アルミニウム以外に金属片材料として使われるのは亜鉛、真鍮、青銅、金な

どである。

重合体マトリックスは、ポリビニルブタール樹脂 (polyvinyl butyral resin)、ビニールアセタール重合体 (vinyl acetal polymers)、ビスフェノールグリシジルエーテル (bisphenol glycidyl ether) タイプのエポキシ樹脂 (epoxy resin)、ロジンマレイン酸共重合体樹脂 (rosin maleic copolymer resin)、カルボキシル (carboxyl) の酸基を備えたアクリル (acrylic)、スチレン/メタマレイン酸共重合体 (styrene/maleic anhydride copolymer)、アルキル基を導入した (alkylated) ビニールピロリドン共重合体 (vinylpyrrolidone copolymer) のうちいずれか一つの重合体で形成されるのが望ましい。本発明の別の実施例によるコーティングの成分は、着色された金属顔料とそれに応じた有機溶媒からなり、その溶媒は石油スピリット (mineral spirits) を含んでいることが望ましい。

本発明はさらに、以下のステップから成る金属質顔料の着色方法も提供している。

第1ステップ、金属片を低級アルコール (lower alcohol) に浸せ合わせる。

第2ステップ、第1ステップでできた重合体に重合体マトリックスで包まれた着色剤を加える。

上記低級アルコール中の金属片は濃縮度5%未満であることが望ましい。また、水分の含有量は5%未満であることが望ましい。

本発明の好ましい実施例の要旨

まず、P.E.L.を使って金属質顔料を着色する実験の条件として次の3つの点を考慮する必要がある。1つは、P.E.L.は現実には水中での分散によってのみ供給され得ることである。もう1つは、アルミニウム顔料等の金属質顔料は石油スピリット中に、通常ペースト状で供給され、水との接触は最小限しかないことである。最後は、水は石油スピリット中ではほんの僅かしか付けないということである。これら3つの点から着色の過程で水にも石油スピリットにも溶解するような中間溶媒が必要とされる。第2溶媒が存在すればそれによって着色粒子と金属質顔料との直接の相互作用が阻止されるからである。一般に、分子の極性が低下するにつれて、水への溶解度は低下し、他方石油スピリットでの溶解度は高まる。異

the aluminum paste prepared in mineral spirits.) ことによって評価された。溶媒として選んだものは、例えばメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、1-ブタノール、2-ブタノールのような水と混和しやすい低級アルコール類である。

実施例1

アルミニウムペーストへの着色の最初の実験はn-ブタノール溶液とスパーグルシルバー3000 ARアルミニウムペーストを使って行われた。n-ブタノールは水に対して10%という限られた溶解度を持つ反面、石油スピリットとは混和され易い性質のため、使用された。アルミニウムペーストがまず、ブタノール中に分散され、次にイエローP.E.L.である3Aが加えられて数分間攪拌された。沈降後の上澄みの観察によってアルミニウム粒子が着色されたことが分かった。着色されたアルミニウムは次に石油スピリットへ移され、その時の状態から、これらの条件でアルミニウム粒子がイエローP.E.L.によって不可逆的に着色されたことが明らかになった。イエロー顔料を使って同じ作業を行っても、アルミニウム顔料は着色されなかった。同一の実験がブルー (blue, 青) P.E.L.を使って行われ、同一の結果が得られた。

実施例2

スパーグルシルバー3000 ARアルミニウムペーストを、P.E.L.を分散させたn-ブタノール中で着色する際の条件を決定するために種々の実験が行われた。その結果、アルミニウム質の顔料の着色の程度は主にブタノール中の水の濃度によって決定することが判明した。ブタノール中の濃度が5%以上のときは着色は殆ど起こらなかった。アルミニウム質の顔料の着色の程度に即立った影響を与える一つの要因は不安定性、つまり水の濃度の高いブタノール中に分散したP.E.L.が凝縮することである。P.E.L.着色剤は固体本約10%の水成分であるので、ブタノール中のアルミニウム顔料の濃度は、十分な量のP.E.L.粒子を使って良質の色を得るためには5%未満に保たなければならない。顔料を着色するための水の濃度はP.E.L.の溶解化から、水を蒸発させることで調整され、その結果P.E.L.は固体化が促進される。尚、水は直接、アルミニウムとP.E.L.アルコールのスラリー (slurry) に加えられても良い。

なった色その値をもつアルコール系は、その分子の値の差の関数として与えられる体系的かつ有用性の高い極性故に、又、安価で閉鎖的環境を考えると比較的安価であるために中間溶媒として評価された。

アルミニウム顔料の着色は次のように行われた。まず本願の出願者であるペンシルベニア州ホームズタウンの Silwayline Manufacturing 社によって製造・販売されているスパーグル・シルバー3000 ARアルミニウムペースト (Searle & Silver 3000 AR Aluminum Paste) 等のような市販レベルのアルミニウム顔料を10ccのアルコールの入った試験管に入れ、30秒間振って混ぜあわせた。次に、水に10%分散させたP.E.L.を、アルミニウム顔料を分散させたそのアルコールに加え、数分間静置的に振って混ぜあわせた。そしてその試験管を約2時間直立させてアルミニウム顔料を完全に沈降させた。沈降の高さに応じて上澄みの透明度が記録された。沈降の高さはアルミニウム粒子間の相互作用の程度の関数としてのアルミニウム顔料の凝縮濃度を示す。上澄みが透明になった原因は、P.E.L.がアルミニウム片を着色し、それよりも大きなアルミニウム粒子に定着したか、あるいはP.E.L.が凝縮 (flocculate) してその大きな粒子になって沈降したかのいずれかである。程度の異なる色に上澄み液が着色されたことは、P.E.L.粒子がアルミニウム片と部分的にしか相互作用しなかったか、あるいは全く作用しなかったことを示している。上澄み液の透明度は一般に“C” (透明) と、“P.C” (一部透明) と、“U.C” (不透明) の3つの定義に従って判断される。

次に示す一連の実験は、それぞれ異なる溶媒中で着色されたアルミニウム顔料の浮遊性を調べるため、着色のステップに引き続いて行われた。システム中の大部分の水を取り除くために必要な最初の実験は上澄みを他の器へ移し、その後着色ステップで使われた真溶液を元に戻すことであった。それによってアルミニウム顔料は再び沈降を始め、その高さと上澄みの透明度の観察が行われた。そしてこの作業は石油スピリットに置き換えたり、n-ブタノール (n-butanol) やトルエン (toluene) 等の溶媒を加えて繰り返された。アルミニウム顔料の着色の程度は、希いた針金でマイラフィアルムに石油スピリットの中でできたペースト状アルミニウムにしたらず (making wire wound drawdown on styral file of

実験例 3

2-プロパノール、タルト-プロパノール(tart-butanol)、イソプロパノール、n-プロパノール、エタノール等の一連の溶媒が、中間着色溶媒として評価された。その目的は高濃度のアルミニウムペーストを効果的に着色するために、真になった溶媒の存在を調べることである。その結果、プロパノールが水と石油スピリットの両方に通じた溶媒であり、色の鮮明度の点から言えば、少なくとも質的には最も安定な効果を生じるため、一次溶媒として選ばれた。Ket-1-Koor Rapidcure社による多様なP.E.L.の製造作法のために中間着色溶媒としてn-プロパノールとイソプロパノールを使って体系的な着色実験が行われた。

実験例 4

n-プロパノールを使って濃度5%のアルミニウムペーストを着色した実験をもとにして、4%~25%の範囲の固体P.E.L.を使ってスパーグルシルバー3000ARアルミニウムペーストをいろいろなレベルの色に着色するためにブルーとイエローのP.E.L.(5A)が使われた。次にその着色されたアルミニウムペーストは石油スピリットに移され、その沈着物にマイラーフィルム上に置かれて、相対的な色度を求めるために観察された。その結果、色度はP.E.L.の濃度が15%に達するまでは増加し、それ以上になると低下することが分かった。Silverline Boastfacial社のスパーグル・シルバー3000ARアルミニウムペーストとツフラカTM3645(Tufflaks TM3645)の、アルミニウムペーストのイソプロパノール中のP.E.L.濃度の関数として、真になったP.E.L.製剤のために新たに付け加えられた実験から、P.E.L.の濃度を25%以上にすることによってより高い色度の鮮明度が得られるが、P.E.L.の濃度の増加は固体分の率の増加につれて増えやすいことが判明した。この後者の事実は、着色されたアルミニウムペーストの安定性に対する問題点を呈した。

4%から25%のP.E.L.濃度で着色されたアルミニウムペーストの定量的な顕微鏡写真(SEM)が撮影された。そのうち拡大倍率の高いもの中低いもの、色度レベルの高いもの中低いものの代表的なSEMが図1から4に示されている。その結果、P.E.L.はn-プロパノール中で着色し、次に石油スピリットに移されるという条件の下でアルミニウム片に付着することが判明した。さらに、

アルミニウムの表面に、着色時にP.E.L.の分散の安定性の関数であると思われるP.E.L.の増加が起こることが判明した。このことから、着色の程度はP.E.L.とアルミニウムの界面電荷と関連があり、又アルミニウムに付着するP.E.L.の非可逆性の程度はP.E.L.に存在する重合体の性質と関係があることが考えられる。

実験例 5

P.E.L.に関する別の実験のため、アルミニウムペーストの着色条件、中でもスパーグル・シルバー3000ARとツフラカ3645アルミニウムペーストの着色条件が評価された。着色の程度と非可逆性を評価するためにとられたのは、以下のような方法である。

標準的な手順に従って0.5gのアルミニウムペーストを10ccのn-プロパノールかイソプロパノール中に分散させ、5%から10%の固体率の分散した0.5ccのP.E.L.の溶液に追加した。次にその混合物を試験管の中で1~2分のみ混ぜ、アルミニウム片を沈着物と上澄み液の両方とアルミニウムの沈物の高さを記録した。次に上澄み液をビベットを使って他の器に移し、新たに10ccのプロパノールを加え、振り混ぜ沈降させた。沈物の高さと上澄みの高さを記録した後、上澄みを取り除き、かわりに10ccの石油スピリットを加えた。その時の沈降物を2、3滴取り、マイラーフィルムの上へ置き、色度を観察し、沈物の高さと上澄みの高さを記録した。次にn-プロパノールと、トルエンを使ったいくつかのケースでアルミニウムペーストの着色の安定性が評価された。この標準的方法以外の方法として、アルミニウムペーストやP.E.L.分散の濃度を定えたり最初の着色段階でプロパノールに真になった添加物を加える等のバリエーションが含まれる。

着色の実験結果が表1-1、1-2、1-3に示されている。これらの実験例に使われたP.E.L.は表1に示されている。表1に示された結果は全て10ccの溶液を使って、試験管の中で行われた。表1系の各欄の意味は次のようである。一番目はアルミニウムペーストのタイプと重さを示している。二番目は分散したP.E.L.材料のタイプと重さを示している。三番目の欄は着色溶媒の名前であり、カッコ内は沈物の高さを示し、上澄みの透明度を、経路のC-1透明、PC-部分透明、UC-不透明、のいずれかで示している。そしてさらに、着色段階で

使われた添加物も示されている。残りの欄は必ずしも溶媒の濃度と沈物の高さと上澄みの透明度を示している。

表1-1、1-2、1-3に示されたこの実験結果は、n-プロパノールとイソプロパノール中に分散されたスパーグルシルバー3000ARと、Tufflaks3645アルミニウムペーストを使って種々のP.E.L.製剤によって種々の条件の下に行われた着色実験の要約である。表1に示す実験結果は、種々のP.E.L.の分散の評価と、アルミニウムペーストの着色を非可逆的にするために必要な条件を細分化するための実験を記録したものである。しかしながら、ある程度が観察され、さらに別の実験が必要となった。重要と認められた条件(変数)は、アルミニウムペーストに対するP.E.L.の濃度と割合、そしてプロパノール中に溶解した水とオレイン酸(oleic acid)の濃度である。表1の実験結果は、沈降物の着色の程度と、さらにスパーグルシルバー3000ARとツフラカ3645アルミニウムペーストの両方を非可逆的に真になった程度で着色するために包み込んでカプセル化するための材料としての種々の重合体から成るP.E.L.製剤を示している。このことから、スパーグルシルバー3000ARとツフラカ3645アルミニウムペーストはそれぞれ異なる表面特性を持ち、プロパノール中の水とオレイン酸の濃度に応じて異なる反応を示すことが判明された。適宜使用される材料は顔料又は有機物の材料である。

これまでに使用可能であったのは、二酸化チタニウム(titanium dioxide)、サンケイカル社(San Chemical)のサンファーストブルー(Sanfast Blue)、アメリカン・ボッシュ社(American Boshch)のホスタパーム・レッド(Hostaperm Red)、ケミカル社(Chemical)のサンファースト・グリーン(Sanfast Green)、チバガイギー社(Ciba-Gelby)のアーガジン・オレンジ5R(Argazin Orange)、チバガイギー社(Ciba-Gelby)のモナストラール・ゴールド(Monastrol Gold)YT-915-DとYT-915-Dである。

実験例 6

一貫した結果と良質の色質と着色の非可逆性が得られたのは、着色中間溶媒としてのイソプロパノールとES2-3系のP.E.L.を使って着色した場合であった。すべてのケースの結果から得られることは、着色溶媒の上澄みが透明であった場

合でも、水が、アルミニウムペーストに付着する色度の質を調節する一因であったことである。このことから、イソプロパノール中の水の濃度がP.E.L.分散の安定性に影響を与え、P.E.L.粒子の部分分解が色度を低下させることを示している。

種々の着色実験を通じて、着色段階で上澄み液が透明になることが必ずしもアルミニウムペーストの効果的な着色につながることは限らなかった。これらのデータを解釈すると、着色のメカニズムはP.E.L.粒子の安定性によって大きく左右されることになる。というのは、P.E.L.粒子の凝集は上澄みを透明にし、アルミニウム片上に付着した色度の質を低下させるからである。それゆえにP.E.L.の分散の安定性は種々の条件に基づいて評価された。その結果は表1-1から1-3に要約されている。表1の第1欄には、10ccの上澄み液に沈降したアルミニウムペーストのタイプと重さが示されており、二番目には、上澄みに分散したP.E.L.材料の濃度と重さが示されている。表1-1と1-2の3、4番目の欄にはそれぞれの溶媒中での安定性を示している。両者の5番目には粒子の安定性の尺度である、沈降物のP.E.L.粒子の分散の有無を示している。表1-3から1-9の第3、4、5番目は、n-プロパノールに真になった程度で水を加えた場合の安定性を示している。この安定性は、S-安定、PS-部分的に安定、SS-かなり安定、US-不安定、という記号で表現されている。

原料の濃度は金属を生産濃度(loading)にして最小1%から最大9.9%まで変化する。平均濃度が原料10%~30%に対してアルミニウムペースト5%~70%の範囲である場合に最も効果的であることが判明した。

これらのデータは次のように要約される。どのP.E.L.粒子も水が存在していればn-プロパノール中では一層安定する。これは、一般に重合体粒子が低濃度アルコール濃度の関数としての電荷の脱離を受けやすいからであると思われる。この反応は低表面電荷のため常に不安定性につながる。オレンジ色(微)の着色料はアルミニウムを、広範囲の濃度の水を含んだプロパノールではほとんど着色する一方で、金色の着色料を包み込んだP.E.L.の方はより濃度の高い水と、さらにナトリウム硫酸ナトリウム(sodium laurylsulfate)のような界面活性剤を必要とすることがわかった。またP.E.L.の分散が時間が経つととともに不安定さを増すこ

とによって証明されたようにゴールド（金色）の着色料の分散によって可成りともその表面の性質が変化すると考えられる。この不安定さはおそらくPEL粒子がアルミニウム片の表面で凝縮することが原因であり、着色されたアルミニウム材料の表面の低下につながる。

PEL分散の安定性と着色の結果から、n-プロパノール中に分散した3AXL27 PEL粒子とアルミニウム片との相互作用の値はいは、プロパノール中の水の濃度の関数であることがわかる。水の濃度はさらにPEL粒子とアルミニウム片の表面電荷に影響を与える可能性がある。そこでスパークルシルバー3000 ARとフアラカ3645アルミニウムペーストの電気泳動の運動性がプロパノール中で、0%から15%の濃度の水の関数として測定された。その結果、金色とオレンジ色の着色料は互いに異なり、両方とも濃度0%の水では負電荷を持ち、10%の場合は正電荷を持った。スパークルシルバー3000 ARとフアラカ3645アルミニウムペーストの両者が異なった安定性を示したことから、アルミニウムペーストのタイプが異なれば、表面の性質も異なることが分かる。

アルミニウム片への着色のメカニズムは、アルミニウム粒子とPEL粒子の両方に共通の表面を作り出すことによって両者の粒子間すなわちアルミニウムとアルミニウム、PELとPELの間を安定させ、異種の粒子間すなわちPELとアルミニウム間を不安定にすることである。安定性の程度の違いを、PELとアルミニウム材料の粒子の表面電荷によって調節することが提案されている。それゆえに着色はアルミニウムとPELの粒子が互いに正反対の電荷を持つか、又は一方の粒子、できればPEL粒子が少なくとも低い電荷を持つことに依ると考えられる。この電荷をコントロールしていると思われるパラメータはアルミニウムペーストの濃度とタイプ、そしてプロパノール中の水の濃度である。着色の間に存在する必須条件を決定するために、濃度とタイプの異なるアルミニウム片から得られた上塗り層中で分散したPELの電気泳動の運動性と安定性を調べる目的でいくつかの実験が行われた。これらの結果は、着色の原理から得られた結果と一致した。

この調査の目的は、PEL原料とアルミニウム片との相互作用が最大であるための条件と、これらの条件と着色方法の可逆性との関係を探ることであった。

実験は主に、これまでに既酸化されたPELの分散を使って行われた。簡して言えば、スパークルシルバー3000 ARとフアラカ3645アルミニウムペースト等を着色するためには効果的であったが、個々の溶液における保存期間や不可逆的着色の度でいくつかの問題点が見られた。最近のES3-3 PEL分散液では、個々の着色原料に対して着色特性をきまらゆる点で改良が見られる。しかしながら、このPELはスパークルシルバー3000 ARアルミニウムペーストよりもフアラカ3645アルミニウムペーストの方をより効果的に着色すると考えられる。

上記の着色技術を用いることによって高級(silica)などの色の材質でも着色がなされることが判明した。15.0gの白い磁器、-325網目を通過するぬれた粒子 (anti wet ground)を45.0gのn-プロパノール中に分散させ、そこに50.0gのPELと0.03gのEpilcare 874を加えた。これらすべての成分はスラリーされ、反応を起こした。着色された材質は集まり、その結果、磁器片に色塗が付着した。同様の作業によって亜鉛片への着色も行われた。両試液液によってn-プロパノール、トルエン、エチルアセトンに十分な溶解性が見られた。メチルエチルケトン (methyl ethyl ketone) 中では若干の色落ちが見られた。

本発明はある程度特定して述べられているがここで開示されたのは単に一例であって開示の範囲における数々の変形や部分的な組み合わせや入れ替えは本発明の範囲と主旨から逸脱しない限り可能であることは言うまでもない。

このように本発明の範囲は上記実施例によってではなくそこに添付された請求の範囲に限定される。

表 1
PEL-着色

PEL	濃度	溶媒
3AXL27 オレンジ	10/02/87	ナフタレン-7-オール オレンジ SR
3AXL27XC 4x0=	1/19/87	ナフタレン-7-オール YF-815-D
BEC-4 4x0=	1/19/87	ナフタレン-7-オール YF-815-D
BEC-2 4x0=	1/19/87	ナフタレン-7-オール YF-815-D
BEC U1-2 4x0=	1/19/87	ナフタレン-7-オール YF-815-D
BEC U1-4 4x0=	1/19/87	ナフタレン-7-オール YF-815-D
SEB 1-4 4x0=	2/15/88	ナフタレン-7-オール YF-815-D
SEB 1-3 4x0=	2/15/88	ナフタレン-7-オール YF-815-D
BEC-6 4x0=	3/13/88	ナフタレン-7-オール YF-815-D
BEC-3 4x0=	3/13/88	ナフタレン-7-オール YF-815-D
ES1-3 4x0=	4/15/88	ナフタレン-7-オール YF-815-D
BEC U1-4 プル	1/22/88	ナフタレン-7-オール YF-815-D
BEC U1-4 プル	1/22/88	ナフタレン-7-オール YF-815-D
SEB 1-4 プル	1/22/88	ナフタレン-7-オール YF-815-D
SEB 1-3 プル	1/22/88	ナフタレン-7-オール YF-815-D
ES 1-3 プル	1/22/88	ナフタレン-7-オール YF-815-D
ES 1-3 プル	1/22/88	ナフタレン-7-オール YF-815-D
ES1-3 レッド	5/16/88	ナフタレン-7-オール YF-815-D
ES1-3 レッド	5/16/88	ナフタレン-7-オール YF-815-D
PCA 1815 ゴールド	10/06/87	ナフタレン-7-オール YF-815-D
PCA 2815 ゴールド	10/06/87	ナフタレン-7-オール YF-815-D
PCA 3815 ゴールド	10/06/87	ナフタレン-7-オール YF-815-D
PCA 4815 ゴールド	10/06/87	ナフタレン-7-オール YF-815-D
PCA 35R オレンジ	10/11/87	ナフタレン-7-オール YF-815-D
PCA 45R オレンジ	10/11/87	ナフタレン-7-オール YF-815-D
BT-018-03	10/11/87	ナフタレン-7-オール YF-815-D

表 1(一)
アルミニウムペーストの着色

アルミニウムペースト	PEL濃度	n-プロパノール	プロパノールによる可逆性	ES3-3 PEL	プロパノールによる可逆性
3000	3AXL27 オレンジ 0.1g	C (1.5)	C (1.5)	C (1.2)	C (1.2)
3645	3AXL27 オレンジ 0.1g	C (0.7)	C (0.7)	C (0.6)	C (0.6)
3000	3AXL27 オレンジ 0.25g	C (3.8)	C (2.8)	C (2.3)	C (2.1)
3645	3AXL27 オレンジ 0.25g	C (1.6)	C (1.3)	C (1.3)	C (1.2)
3000	3AXL27 オレンジ 0.5g	1M オレンジ PC (3.4)	C (4.5)	C (3.0)	C (2.6)
3645	3AXL27 オレンジ 0.5g	1M オレンジ UC (1.4)	PC (1.4)	C (1.2)	C (1.2)
3000	3AXL27 オレンジ 0.5g	0.1M オレンジ PC (3.8)	C (3.5)	C (3.0)	C (3.0)
3645	3AXL27 オレンジ 0.5g	0.1M オレンジ UC (1.7)	C (1.4)	C (1.1)	C (1.2)
3000	3AXL27XS 4x0=	C (3.4)	C (3.5)	C (2.9)	C (2.4)
3645	3AXL27XS 4x0=	PC (1.5)	C (1.3)	PC (1.3)	C (1.2)
3000	3AXL27 0.25g	C (5.0)	C (3.0)	C (2.5)	C (2.4)
3645	3AXL27 0.25g	C (2.4)	C (1.8)	C (1.7)	C (1.7)

表 11-1

フィルム サイズ	PEL	N-プロパノール による溶解性	プロパノール による溶解性	SS ACロップ	プロパノール による溶解性
3000 1.0g	3AXL27 オレンジ 1.0g	UC (6.5)	C (6.9)	C (6.3)	C (5.5)
3645 1.0g	3AXL27 オレンジ 1.0g	UC (6.8)	C (2.8)	C (2.3)	C (2.1)
3645 0.5g	3AXL27 オレンジ 0.5g 0.5 Color DDI	PC (1.0)	C (1.0)	C (1.1)	C (1.1)
3000 0.5g	3AXL27 オレンジ 0.5g 0.5 Color DDI	PC (6.0)	C (4.7)	C (3.8)	C (4.2)
3645 0.5g	3AXL27 オレンジ 0.5g 0.5 Color DDI	PC (1.0)	C (1.7)	C (1.7)	C (1.6)
3000 0.5g	3AXL27 オレンジ 0.5g 0.5 Color DDI	C (4.5)	C (4.2)	C (3.5)	C (3.4)
3645 0.5g	3AXL27 オレンジ 0.5g 0.5 Color DDI	PC (1.6)	C (1.5)	C (1.5)	C (1.3)
3000 1.0g	3AXL27 オレンジ 1.0g	UC (6.7)	C (7.5)	C (6.2)	C (7.1)
3645 1.0g	3AXL27 オレンジ 1.0g	PC (3.0)	C (2.9)	C (2.7)	C (2.7)
3000 2.0g	3AXL27 オレンジ 1.0g	UC (7.4)	C (8.8)	C (7.5)	C (9.0)
3645 1.0g	3AXL27 オレンジ 1.0g	PC (4.4)	C (4.0)	C (3.6)	C (3.8)
3000 0.5g	3AXL27 オレンジ 0.5g 0.5 Color DDI	0.1M オレンジ PC (4.1)	C (4.3)	C (4.3)	C (3.9)

表 11-2

フィルム サイズ	PEL	N-プロパノール による溶解性	プロパノール による溶解性	SS ACロップ	プロパノール による溶解性
3645 0.5g	3AXL27 オレンジ 0.5g 0.5 Color DDI	0.1M オレンジ PC (1.1)	C (1.8)	C (1.8)	C (1.6)
3000 0.5g	3AXL27 オレンジ 0.5g 0.5 Color DDI	0.1M オレンジ PC (3.6)	C (4.0)	C (2.4)	C (3.1)
3645 0.5g	3AXL27 オレンジ 0.5g 0.5 Color DDI	0.1M オレンジ PC (1.7)	C (1.6)	C (1.5)	C (1.3)
3645 1.0g	PCA3815 ゴールド (1:1) 1.0g	C (2.9)	C (1.4)	C (2.3)	C (2.5)
3645 1.0g	PCA3815 ゴールド (2:1) 1.0g	UC (2.4)	C (2.4)	C (2.3)	C (2.2)
3645 1.0g	PCA3815 ゴールド (3:1) 1.0g	UC (2.5)	C (2.5)	C (2.4)	C (2.3)
3645 1.0g	PCA4815 ゴールド (4:1) 1.0g	UC (1.9)	C (2.9)	C (1.9)	C (1.8)
3645 1.0g	PCA35R オレンジ SR (3:1) 1.0g	UC (2.0)	C (1.8)	C (2.1)	C (2.0)
3645 1.0g	PCA45R オレンジ SR (4:1) 1.0g	UC (2.0)	C (2.7)	C (1.8)	C (1.8)
3000 1.0g	PCA1815 ゴールド (1:1) 1.0g	C (5.3)	C (5.5)	C (4.2)	C (4.0)
3000 1.0g	PCA2815 ゴールド (2:1) 1.0g	PC (5.4)	C (6.5)	C (6.0)	C (6.0)
3000 1.0g	PCA3815 ゴールド (3:1) 1.0g	PC (5.6)	C (6.3)	C (5.9)	C (5.4)

表 11-1
3AXL27 PELのN-プロパノールでの溶解性

フィルム サイズ	PEL	N-プロパノール	N-プロパノール -オレンジ	溶解性
3000 0.5g	3AXL27 オレンジ 0.5g	S		
3645 0.5g	3AXL27 オレンジ 0.5g	SS		★
3000 0.1g	3AXL27 オレンジ 0.1g	US		★
3645 0.1g	3AXL27 オレンジ 0.1g	US		★
3000 0.1g	3AXL27 オレンジ 0.5g	SS		★
3645 0.1g	3AXL27 オレンジ 0.1g 0.1 Color DDI	SS		★
3645 0.5g	3AXL27 オレンジ 0.1g	US		★
3645 0.5g	3AXL27 オレンジ 0.25g	US		★
3645 0.5g	3AXL27 オレンジ 0.25g 0.5 Color DDI	S		
3645 0.5g	3AXL27 オレンジ 0.1g		0.1M オレンジ US	★
3645 1.0g	3AXL27 オレンジ 0.1g	US		★
3645 1.0g	3AXL27 オレンジ 1.0g	S		

表 11-2

フィルム サイズ	PEL	N-プロパノール	N-プロパノール -オレンジ	溶解性
3645 0.1g	3AXL27 オレンジ 0.5g	SS		★
3645 0.5g	3AXL272XS 420- 0.25g	US		★
3645 0.5g	3AXL273XS 420- 0.25 Color 0.75 DDI	SS		★
3645 1.0g	3AXL272XS 420- 1.0g	US		★
3645 1.0g	3AXL272XS 420- 0.75g	US		★
3645 0.5g	3AXL272XS 420- 0.5g	US		★
3645 1.0g	3AXL272XS 420- 0.75 DDI	SS		★
3000 0.5g	3AXL27 オレンジ 0.5 Color 0.5 DDI		0.1M オレンジ S	★
3645 0.5g	3AXL27 オレンジ 0.25 Color 0.75 DDI		0.1M オレンジ S	★
3000 0.5g	3AXL27 オレンジ 0.25 Color 0.75 DDI		0.1M オレンジ S	★
3645 0.5g	3AXL27 オレンジ 0.5 Color 0.5 DDI		0.1M オレンジ S	★

表 111-3
テスト3000をプロパノールに代えてきた
上ずみ値でのJAXL27PELの安定性

サンプル	0% 水の濃度	10% 水の濃度	15% 水の濃度
ゴールド (1:1)	US	US	US
ゴールド (2:1)	US	PS	S
ゴールド (3:1)	US	US	S
ゴールド (4:1)	S	S	S
オレンジ SR (3:1)	S	S	S
オレンジ SR (4:1)	S	S	S

表 111-5
水の濃度としてのα-プロパノール中のJAXL27PELの安定性

サンプル	0% 水の濃度	10% 水の濃度	15% 水の濃度
ゴールド (1:1)	US	US	US
ゴールド (2:1)	US	US	US
ゴールド (3:1)	US	US	US
ゴールド (4:1)	PS	S	S
オレンジ SR (3:1)	S	S	S
オレンジ SR (4:1)	S	S	S

表 111-4
テスト3845をプロパノールに代えてきた
上ずみ値でのJAXL27PELの安定性

サンプル	0% 水の濃度	10% 水の濃度	15% 水の濃度
ゴールド (1:1)	PS	PS	US
ゴールド (2:1)	PS	PS	PS
ゴールド (3:1)	US	US	PS
ゴールド (4:1)	SS	S	S
オレンジ SR (3:1)	S	S	S
オレンジ SR (4:1)	S	S	S

表 111-6
0.01%のエタノールを含んだα-プロパノール中の
JAXL27PELの安定性

サンプル	0% 水の濃度	10% 水の濃度	15% 水の濃度
ゴールド (1:1)	US	US	US
ゴールド (2:1)	US	US	US
ゴールド (3:1)	US	US	US
ゴールド (4:1)	US	US	S
オレンジ SR (4:1)	S	S	S

表 111-7
0.1%のエタノールを含んだα-プロパノール中の
JAXL27PELの安定性

サンプル	0% 水の濃度	10% 水の濃度	15% 水の濃度
ゴールド (1:1)	US	US	S
ゴールド (2:1)	US	US	PS
ゴールド (3:1)	US	US	PS
ゴールド (4:1)	US	US	S
オレンジ SR (4:1)	S	S	S

表 111-8
α-プロパノール中のJAXL27PELの安定性

サンプル	0% 水の濃度	10% 水の濃度	15% 水の濃度
ゴールド (2:1) 0.1% DAC	US	US	US
ゴールド (4:1) 0.1% DAC	US	US	PS
ゴールド (3:1) 0.1% SLS	US	US	US
ゴールド (4:1) 0.1% SLS	US	US	S
ゴールド (3:1) 0.05% SLS	US	US	US
ゴールド (4:1) 0.05% SLS	US	US	S
ゴールド (3:1) 0.2% SLS	US	US	US
ゴールド (4:1) 0.2% SLS	US	US	PS
ゴールド (3:1) 純プロパノール	US	US	US
ゴールド (3:1) 0.05% SLS	US	US	S
ゴールド (3:1) 0.1% SLS	US	US	S

表 111-3
α-プロピノール中で0.3AXLZ7PELの分散性

サンプル	0% 水の濃度	10% 水の濃度	15% 水の濃度
ゴールD (3:1) 0.2% SLS	US	US	S
オレング SR α-プロピノール	S	S	S
オレング SR 0.05% SLS	S	S	S
オレング SR 0.1% SLS	S	S	S
オレング SR 0.2% SLS	S	S	S
Formula 17-010-03 α-プロピノール	US	US	US
Formula 17-010-03 0.05% SLS	US	US	S
Formula 17-010-03 0.1% SLS	US	US	S
オレング SR α-エタノール	S	S	S
ゴールD (3:1) α-エタノール	US	US	US
ゴールD (3:1) 0.1% SLS α-エタノール	US	US	US



FIG. 1



FIG. 2



FIG. 3

第1頁の続き

④Int. Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号
C 09 C 1/64	PBN	6904-4J
3/10	PBW	6904-4J

④発 明 者 ジェンキンス、ウィリアム、ジ アメリカ合衆国、ペンシルヴェニア、プリマス、チャーチ・ストリート 152

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.